

PAT-NO: JP02000043465A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000043465 A
TITLE: OLEAGINOUS BALL-POINT PEN
PUBN-DATE: February 15, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOMITA, HAJIME	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
PILOT CORP	N/A

APPL-NO: JP10214694

APPL-DATE: July 30, 1998

INT-CL (IPC): B43K001/08, B43K007/00 , C09D011/18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oleaginous ball-point pen, which gives a smooth writing touch and with which a handwriting can be carried out by a good holograph with neither line-splitting nor bleeding nor feathering to a paper face.

SOLUTION: In an ink for an oleaginous ball-point pen including a colorant, an organic solvent, a non-Newtonian viscosity imparting agent, a non-Newtonian viscosity index is set to be 0.5 or less, the viscosity at the shearing speed of 500 s⁻¹ at 20°C is set to be 100-2,000 mPa.s. By housing this ink in an ink housing tube or a shaft tube equipped with a ball-point pen tip rotatably holding a ball having an arithmetic mean surface roughness Ra of 0.004-0.010

μm, an oleaginous ball-point pen is obtained.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-43465
(P2000-43465A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード [*] (参考)
B 4 3 K 1/08		B 4 3 K 1/08	A 2 C 3 5 0
	7/00		4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/18		C 0 9 D 11/18	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-214694

(22)出願日 平成10年7月30日(1998.7.30)

(71)出願人 000005027

株式会社パイロット

東京都品川区西五反田2丁目8番1号

(72)発明者 富田 肇

群馬県伊勢崎市長沼町1744-2 株式会社

パイロット伊勢崎工場内

Fターム(参考) 2C350 HA09 KC01 NA10 NA19

4J039 AB04 AD09 AD12 AE07 BA04

BA21 BC07 BC09 BC10 BC14

BC15 BC17 BC20 BC36 BC39

BC60 BE01 BE02 BE12 BE22

BE23 EA44 EA48 GA27

(54)【発明の名称】 油性ボールペン

(57)【要約】

【課題】書き味が滑らかで、線割れ現象、泣きボテ現象、紙面への滲みがない良好な筆跡で筆記可能な油性ボールペンを提供する。

【解決手段】着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤を含有した油性ボールペン用インキにおいて、非ニュートン粘性指数が0.5以下で、剪断速度500S⁻¹における粘度を100~2,000mPa・S(20℃)とする。前記インキを、表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004~0.010μmであるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを具備したインキ収容筒又は軸筒内に収容して油性ボールペンとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤を含有し、非ニュートン粘性指数が0.5以下であり、剪断速度 500S^{-1} における粘度が $100\sim 2,000\text{mPa}\cdot\text{S}$ (20°C)である油性ボールペン用インキを収容し、表面の算術平均粗さ(Ra)が $0.004\sim 0.01\mu\text{m}$ であるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを具備してなる油性ボールペン。

【請求項2】前記非ニュートン粘性付与剤が、膨潤分散した平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の脂肪酸アמיד系ワックスである請求項1に記載の油性ボールペン。

【請求項3】前記脂肪酸アמיד系ワックスが脂肪酸ビスアמידである請求項2に記載の油性ボールペン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非ニュートン粘性付与剤を含有した油性ボールペン用インキを収容した油性ボールペンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、油性ボールペン用インキとして、余剰のインキがボールペンチップの先端の外周に付着してインキが滴下する泣きボテ現象を抑制するためにポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール等のポリマーを添加して粘弾性を付与したものは知られている。このインキを収容した油性ボールペンにおいては、ボール表面に付着した余剰のインキをボールペンチップの先端内に引き戻すことにより、泣きボテ現象を抑制する効果をもたらすことが知られている。

【0003】また、特開平6-313144号の公報には、着色剤、溶剤および添加剤とからなる油性ボールペンインキにおいて、溶剤中に蒸気圧 0.1mmHg (20°C)以下の有機溶媒を60重量%以上含有し、インキの粘度が剪断速度 400S^{-1} において $100\text{mPa}\cdot\text{S}$ 以下として、余剰インキを紙に浸透させることにより泣きボテ現象を抑制することの発明が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前者の場合には、油性インキに粘弾性を付与するために、筆跡の中抜けいわゆる線割れ現象が生じやすく、均一な筆跡が得られにくいという問題がある。また後者の場合には、インキ粘度が低くかつ蒸気圧の低い溶剤を使用しているため、紙面上のインキは乾燥しにくく、その結果、筆跡が滲んでしまうという問題がある。

【0005】本発明は前記問題に鑑み、書き味が滑らかで、線割れ現象、泣きボテ現象、紙面への滲みがない良好な筆跡で筆記可能な油性ボールペンを提供するものである。

【0006】泣きボテ現象は、紙面に転写されなかった余剰インキがチップカシメ部に移動し、この余剰インキが溜まり紙面に落ちてボテとなる。線割れ現象は、ボ

ール表面へのインキ付着状態に関係し、均一に所定の厚みで付着させることにより抑制できる。つまり、ボール表面上のインキ付着量及び状態の面からは泣きボテと線割れ現象の抑制は相反する関係にあり、両立させることはできなかった。

【0007】ところで、凝集力の大きいインキは、濡れ性の面では余剰インキがカシメ部に移動するのを抑制し、チップ内に引き戻す作用を生じる。平滑なボール表面ではインキがはじかれて均一に付着し難くなり、部分的にインキの厚みが大きくなり物理的にカシメ部で起こられて泣きボテ現象を抑制することは難しい。

【0008】しかし、本発明者達が鋭意検討したところによれば、適度の表面粗度を有するボールの表面においては、泣きボテ及び線割れ現象を抑制するためにボール表面に充分均一な厚みでインキが付着することが判った。また、インキの凝集力は非ニュートン粘性指数と関係があり、非ニュートン粘性指数が小さいと凝集力が大きいことを見出し、本発明に至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明は、着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤を含有し、非ニュートン粘性指数が0.5以下であり、剪断速度 500S^{-1} における粘度が $100\sim 2,000\text{mPa}\cdot\text{S}$ (20°C)である油性ボールペン用インキを収容し、表面の算術平均粗さ(Ra)が $0.004\sim 0.01\mu\text{m}$ であるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを具備してなる油性ボールペンとするものである。

【0010】さらには、前記非ニュートン粘性付与剤を、膨潤分散した平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の脂肪酸アמיד系ワックスとするものである。

【0011】またさらには、前記脂肪酸アמיד系ワックスが脂肪酸ビスアמידであるものである。

【0012】本発明においては、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸アמיד系ワックスを添加すると、インキは凝集力が大きくなるので好ましく、具体的には脂肪酸ビスアמידが好適である。さらに、平均分散粒子径が小さい程インキの凝集力は著しく大きくなり、好ましくは平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下が良い。さらに好ましくは、 $1\mu\text{m}$ 以下が良い。

【0013】筆跡の滲みは、インキの粘度と凝集力と乾燥性が関与するが、油性ボールペン用インキは放置後の書き出し性能を良くするために一般的に蒸気圧の低い溶剤を添加しているため、前者のインキの粘度と凝集力の影響の方が大きい。非ニュートン粘性指数が0.5より大きいと凝集力が小さくなり、線割れ及び泣きボテ現象を抑制するのを妨げることが、種々検討した結果判った。また、非ニュートン粘性指数が0.5以下である場合には、筆記時(剪断速度 500S^{-1})のインキの粘度が $2,000\text{mPa}\cdot\text{S}$ (20°C)より高いとインキの

紙への浸透が抑制され、ボール表面の余剰インキが多すぎて十分な泣きボテの抑制効果が得られなく、逆に100mPa・S(20℃)未満であると、線割れ現象や筆跡に滲みが生じてしまう事が判った。従って、非ニュートン粘性指数が0.5以下である場合には、インキの粘度は、100~2,000mPa・S(20℃)が良い。さらに好ましくは、500~1,000mPa・S(20℃)が良い。

【0014】油性ボールペンにおけるボールペンチップのボールに、インキに対する濡れ性による適度な量のインキを付着させるには、表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004μm以上であることが必要である。0.004μm以下だと、ボールのインキに対する濡れ性が不十分となり、筆記時に筆跡が線かすれや線割れが生じやすくなる。しかし、表面の算術平均粗さ(Ra)の値が大き過ぎても、ボールへのインキの濡れ性が大きすぎインキの付着量が多くなる傾向となり、筆跡にボテが生じやすくなる。また、その反面、理由は定かでないが、ボールへのインキの付着量が多くても、インキの非ニュートン粘性指数や筆記時(剪断速度500S⁻¹)のインキの粘度との関係から、線割れ現象は生じてしまう事が、実験結果から判った。すなわち、インキの非ニュートン粘性指数が0.5以下で、インキの粘度が100~2,000mPa・S(20℃)の油性ボールペン用インキと、ボールの表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004~0.010μmの範囲であるボールペンチップの組み合わせにより、本発明の目的である、書き味が滑らかで、線割れ現象、泣きボテ現象、紙面への滲みがない良好な筆跡で筆記可能な油性ボールペンを得ることができるのである。

【0015】

【発明の実施の形態】着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤、さらに潤滑剤やバインダ樹脂等の添加剤を混合後、加温攪拌して、非ニュートン粘性指数が0.5以下であり、剪断速度500S⁻¹における粘度が100~2,000mPa・S(20℃)である油性ボールペン用インキを調製する。該油性ボールペン用インキを、ボール径が0.7mmで、表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004~0.010μmであるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを先端に具備したインキ収容筒内に充填し、そのインキ収容筒を軸筒内に挿着して油性ボールペンを得る。

【0016】本発明における着色剤としては、従来の油性ボールペン用インキに用いている染料又は顔料を特に限定することなく用いることができる。顔料として無機、有機、加工顔料、例えばカーボンブラック、フタロシアニン系、アゾ系、キナクリドン系、アントラキノン系、インジゴ系等がある。また染料としてアルコール可溶性染料、油溶性染料、直接染料、酸性染料、塩基性染料、含金染料、および各種造塩タイプの染料が使用可能

である。また、これらを単独、あるいは混合して使用することができる。配合量は、インキ全量に対し5~50重量%が好ましい。

【0017】有機溶剤としては、着色剤ないし非ニュートン粘性付与剤の溶解または分散媒、樹脂の溶媒等の目的で使用され、従来の油性ボールペン用インキに用いる有機溶剤が使用できる。具体的には、ベンジルアルコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のアルコール系およびグリコール系、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系、フェニルカービトール等のカービトール系、N-メチルピロリドン等の含窒素溶剤系が単独又は混合して使用可能である。配合量は、インキ全量に対し30~90重量%が好ましい。

【0018】非ニュートン粘性付与剤としては、脂肪酸アמיד系ワックス、硫酸エステル系アニオン活性剤、ポリビニルアセトアミド及びその誘導体、架橋型アクリル酸及びその誘導体、酸化ポリエチレン、硬化ひまし油、長鎖脂肪酸エステル重合体、有機ベントナイト、シリカ等のインキに非ニュートン粘性を与える物質が挙げられる。脂肪酸アמיד系ワックスとしては、脂肪酸モノアמיד、脂肪酸ビスアמיד及びこれらの誘導体を用いることができ、これらを併用しても良い。配合の割合は、インキ全量に対し1.0~10重量%が好ましい。

【0019】添加剤として必要に応じて、潤滑剤、バインダ樹脂、界面活性剤、分散剤、防錆剤、防菌剤、pH調整剤等を適宜選択して添加することができる。

【0020】ボールペンチップの回転自在に抱持したボールの材質としては、タングステンカーバイト系超硬材、シリカ系、アルミナ系、ジルコニア系、炭化ケイ素系セラミック材を用いることができる。

【0021】非ニュートン粘性指数の測定は、イギリスのキャリメ社製：CSレオメータを用い、温度20℃でコーンプレート(角度、直径を適正な値とし、剪断速度1~600S⁻¹で行った。非ニュートン粘性指数は、 $S = \alpha D^n$ (但し、 $1 > n > 0$) で示される粘性式中、「n」を指す。なお、Sは剪断応力(dyne/cm²)、Dは剪断速度(S⁻¹)、αは非ニュートン粘性係数を示す。

【0022】粘度の測定は、イギリスのキャリメ社製：CSレオメータを用い、温度20℃で行った。

【0023】算術平均粗さ(Ra)とは、触針式表面粗さ測定器(Rank TaylorHobson社製の機種名：Form-Talysurf-S1F-50)により測定された粗さ曲線から、その平均線(方向に基準長さLだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から測定曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均した値である。

【0024】

【式1】

$$Ra = 1/L \times \int_0^L |f(x)|$$

【0025】

【実施例】本発明の実施例を説明する。

実施例1

着色剤としてスピロブラックGMH-スベシャル（保土谷化学工業株式会社製）とバリファーストバイオレット1701（オリエント化学工業株式会社製）の2種類*

スピロブラックGMH-スベシャル	12.0重量%
バリファーストバイオレット1701	15.0重量%
オレイン酸	2.0重量%
フェニルグリコール	20.0重量%
ベンジルアルコール	45.0重量%
脂肪酸ビスアミド（平均粒子径5μm）	6.0重量%

【0026】イギリスのキャリメ社製：CSレオメータを用いて、20℃での剪断速度500S⁻¹における粘度を測定したところ120mPa・Sであった。非ニュートン粘性指数を算出したところ、0.08であった。

【0027】前記油性ボールペン用インキを、直径が0.7mmで表面の算術平均粗さ（Ra）が0.007μmであるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを先端に具備したインキ収容筒内に充填し、そのインキ収容筒を軸筒内に挿着して油性ボールペンを得た。

【0028】実施例2～7

インキの配合を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様にして、表1に示したような20℃での剪断速度500S⁻¹における粘度と非ニュートン粘性指数を有する黒色の油性ボールペン用インキを得た後、表面の算術平均粗さ（Ra）が表1に示した値であるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを先端に具備したインキ収容筒内に充填し、そのインキ収容筒を軸筒内に挿着して各油性ボールペンを得た。

注）①実施例2は、バインダ樹脂としてハイラック11※

*を、有機溶剤としてフェニルグリコールとベンジルアルコールを、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアミド（共栄社化学株式会社製、製品名：フローノンSH-290）を膨潤分散させて平均粒子径が5μmとしたものを、潤滑剤としてオレイン酸を、下記に示す割合で混合した後、60℃に加温してディスパーを用いて染料、樹脂が溶解して均一な状態になるまで攪拌し、黒色の油性ボールペン用インキを得た。

※1（ケトン樹脂、日立化成株式会社製）を添加した。

②実施例3は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアミドを膨潤分散させて平均粒子径が0.8μmとしたものを用いた。

③実施例4は、バインダ樹脂としてハイラック111（ケトン樹脂、日立化成株式会社製）を添加し、非ニュートン粘性付与剤として架橋型ポリビニルアセトアミドを用いた。

④実施例5及び6は、バインダ樹脂としてハイラック111（ケトン樹脂、日立化成株式会社製）を添加し、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアミドを膨潤分散させて平均粒子径が0.8μmとしたものを用いた。

⑤実施例7は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアミドを膨潤分散させて平均粒子径が7μmのものと、0.8μmのものを作製し、それらを混合したものを用いた。

【0029】

【表1】

	1	2	3	4	5	6	7
スピロブラックGMH-スベシャル	12.0	15.0	15.0	10.0	10.0	15.0	12.0
バリファーストバイオレット1701	15.0	15.0	15.0	10.0	10.0	15.0	15.0
ハイラック111	0	2.0	0	2.5	2.5	1.0	0
オレイン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
フェニルグリコール	20.0	26.0	27.0	31.0	37.5	26.0	33.0
ベンジルアルコール	45.0	36.0	38.0	39.5	35.5	37.5	35.0
脂肪酸ビスアミド （平均粒子径7μm）	0	0	0	0	0	0	2.0
脂肪酸ビスアミド （平均粒子径5μm）	6.0	4.0	0	0	0	0	0
脂肪酸ビスアミド （平均粒子径0.8μm）	0	0	3.0	0	2.5	3.5	1.0
架橋型ポリビニルアセトアミド	0	0	0	6.0	0	0	0
剪断速度500S ⁻¹ の時の 粘度(mPa・S 20℃)	120	1,050	540	1,760	1,980	860	270
非ニュートン粘性指数	0.08	0.16	0.37	0.20	0.48	0.25	0.41
ボールの表面の平均粗さRa(μm)	0.007	0.004	0.008	0.007	0.010	0.009	0.005
泣きボテ性能	○	○	◎	○	◎	◎	◎
線切れ性能	○	○	◎	○	◎	◎	◎
筆跡滲み性能	○	○	○	○	○	○	○

【0030】比較例1～6

インキの配合を表2に示す通りとした以外は、実施例1と同様にして、表2に示したような20℃での剪断速度★50

★500S⁻¹における粘度と非ニュートン粘性指数を有する黒色の油性ボールペン用インキを得た後、表面の算術平均粗さ（Ra）が表1に示した値であるボールを回

転自在に抱持したボールペンチップを先端に具備し、実施例1と同様のインキ収容筒内に充填し、そのインキ収容筒を軸筒内に挿着して各油性ボールペンを得た。

注) ①比較例1は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアミドを膨潤分散させて平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ としたものを用いた。

②比較例2は、バインダ樹脂としてハイラック111 (ケトン樹脂、日立化成株式会社製) を添加し、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアミドを膨潤分散させて平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ としたものを用いた。

③比較例3は、バインダ樹脂としてハイラック111 (ケトン樹脂、日立化成株式会社製) を添加した。 *

* ④比較例4は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアミドを膨潤分散させて平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ としたものを用いた。

⑤比較例5は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアミドを膨潤分散させて平均粒子径が $7\mu\text{m}$ としたものを用いた。

⑥比較例6は、バインダ樹脂としてハイラック111 (ケトン樹脂、日立化成株式会社製) を添加し、非ニュートン粘性付与剤を添加せず。

【0031】

【表2】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
スピロンブラックGMH—スペシャル	10.0	15.0	15.0	15.0	15.0	12.0
バリファーストバイオレット1701	10.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ハイラック111	0	4.0	1.0	0	0	1.0
オレイン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
フェニルグリコール	16.0	37.0	21.0	25.0	26.5	36.0
ベンジルアルコール	57.0	24.0	45.0	38.0	38.0	34.0
脂肪酸ビスアミド (平均粒子径 $7\mu\text{m}$)	0	0	0	0	3.5	0
脂肪酸ビスアミド (平均粒子径 $5\mu\text{m}$)	0	0	1.0	0	0	0
脂肪酸ビスアミド (平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$)	5.0	3.0	0	5.0	0	0
架橋型ポリビニルアセトアミド	0	0	0	0	0	0
剪断速度 500S^{-1} 時の 粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{S}$ 20°C)	65	3,200	630	540	540	310
非ニュートン粘性指数	0.10	0.33	0.53	0.12	0.26	0.98
ボールの表面の平均粗さ R_a (μm)	0.007	0.007	0.007	0.002	0.014	0.006
泣きボテ性能	◎	×	×	×	×	×
線割れ性能	◎	◎	×	×	×	×
筆跡浸み性能	×	○	○	○	○	×

【0032】試験及び評価

前記各ボールペンについて、下記の性能試験を行ない、評価した。

【0033】①泣きボテ性能：室温が 20°C で相対湿度が65%時の環境下で、各4本の油性ボールペンを、走行試験機 (自社で製造) により筆圧加重が 200g となるように設定して走行速度 $4\text{m}/\text{min}$ の条件下で円筆記を 100m 行い、目視観察によりボテの個数を数え平均した。

0個・・・・・・・・◎

1～2個未満・・・・・・・・○

2～5個未満・・・・・・・・△

5個以上・・・・・・・・×

【0034】②線割れ性能：前記泣きボテ現象の場合と同様にして、各4本の油性ボールペンを走行試験機により筆記を行い、筆跡を目視観察した。

線割れ現象無し・・・・・・・・◎

線割れ現象が少し有り・・・・・・・・○

著しい線割れ現象有り・・・・・・・・×

【0035】③筆跡浸み性能：前記泣きボテ現象の場合と同様にして、各4本の油性ボールペンを走行試験機により筆記を行い、筆跡を目視観察した。

※筆跡にしみ無し・・・・・・・・○

30 筆跡にしみ有り・・・・・・・・×

【0036】各実施例の評価結果は表1に、各比較例の評価結果は表2に示す通りである。

【0037】比較例1は、剪断速度 500S^{-1} における粘度が低いために、筆跡にしみが生じてしまった。

【0038】比較例2は、剪断速度 500S^{-1} における粘度が高すぎるために、インキの紙への浸透が抑制され、ボール表面の余剰インキが多すぎて泣きボテ性能が悪かった。

40 【0039】比較例3は、非ニュートン粘性指数が高過ぎ、インキの凝集力が小さくなり泣きボテ性能及び線割れ性能が悪かった。

【0040】比較例4は、ボールの表面の算術平均粗さ (R_a) の値が小さ過ぎ、ボールのインキに対する濡れ性が不十分となり、泣きボテ性能及び線割れ性能が悪かった。

【0041】比較例5は、ボールの表面の算術平均粗さ (R_a) の値が大き過ぎ、ボールへのインキの濡れ性が良すぎてインキの付着量が多くなり、泣きボテ性能及び線割れ性能が悪かった。

※50 【0042】比較例6は、非ニュートン粘性付与剤を添

加していないので、泣きボテ性能、筆跡の線割れ性能や
 滲み性能において、全ての点で悪かった。

【0043】

【発明の効果】本発明は、着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤を含有した油性ボールペン用インキにおいて、非ニュートン粘性指数及び剪断速度500S⁻¹

における粘度を前述したように特定し、該インキを、表面の算術平均粗さ(Ra)を特定したボールを回転自在に抱持したボールペンチップを具備したインキ収容筒又は軸筒内に収容したので、書き味が滑らかで、線割れ現象、泣きボテ現象、紙面への滲みがない良好な筆跡が筆記可能な油性ボールペンを得ることができた。

【手続補正書】

【提出日】平成10年9月3日(1998.9.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】油性ボールペン

【特許請求の範囲】

【請求項1】着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤を含有し、非ニュートン粘性指数が0.5以下であり、剪断速度500s⁻¹における粘度が100～2,000mPa・s(20℃)である油性ボールペン用インキを収容し、表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004～0.01μmであるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを具備してなる油性ボールペン。

【請求項2】前記非ニュートン粘性付与剤が、膨潤分散した平均粒子径が5μm以下の脂肪酸アמיד系ワックスである請求項1に記載の油性ボールペン。

【請求項3】前記脂肪酸アמיד系ワックスが脂肪酸ビスアמידワックスである請求項2に記載の油性ボールペン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非ニュートン粘性付与剤を含有した油性ボールペン用インキを収容した油性ボールペンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、油性ボールペン用インキとして、余剰のインキがボールペンチップの先端の外周に付着してインキが滴下する泣きボテ現象を抑制するためにポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール等のポリマーを添加して粘弾性を付与したものは知られている。このインキを収容した油性ボールペンにおいては、ボール表面に付着した余剰のインキをボールペンチップの先端内に引き戻すことにより、泣きボテ現象を抑制する効果をもたらすことが知られている。

【0003】また、特開平6-313144号の公報には、着色剤、溶剤および添加剤とからなる油性ボールペンインキにおいて、溶剤中に蒸気圧0.1mmHg(20℃)以下の有機溶媒を60重量%以上含有し、インキの

粘度が剪断速度400s⁻¹において100mPa・s以下として、余剰インキを紙に浸透させることにより泣きボテ現象を抑制することの発明が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前者の場合には、油性インキに粘弾性を付与するために、筆跡の中抜けいわゆる線割れ現象が生じやすく、均一な筆跡が得られにくいという問題がある。また後者の場合には、インキ粘度が低くかつ蒸気圧の低い溶剤を使用しているため、紙面上のインキは乾燥しにくく、その結果、筆跡が滲んでしまうという問題がある。

【0005】本発明は前記問題に鑑み、書き味が滑らかで、線割れ現象、泣きボテ現象、紙面への滲みがない良好な筆跡で筆記可能な油性ボールペンを提供するものである。

【0006】泣きボテ現象は、紙面に転写されなかった余剰インキがチップカシメ部に移動し、この余剰インキが溜まり紙面に落ちてボテとなる。線割れ現象は、ボール表面へのインキ付着状態に関係し、均一に所定の厚みで付着させることにより抑制できる。つまり、ボール表面上のインキ付着量及び状態の面からは泣きボテと線割れ現象の抑制は相反する関係にあり、両立させることはできなかった。

【0007】ところで、凝集力の大きいインキは、濡れ性の面では余剰インキがカシメ部に移動するのを抑制し、チップ内に引き戻す作用を生じる。平滑なボール表面ではインキがはじかれて均一に付着し難くなり、部分的にインキの厚みが大きくなり物理的にカシメ部でしごかれて泣きボテ現象を抑制することは難しい。

【0008】しかし、本発明者が鋭意検討したところによれば、適度の表面粗度を有するボールの表面においては、泣きボテ及び線割れ現象を抑制するためにボール表面に充分均一な厚みでインキが付着することが判った。また、インキの凝集力は非ニュートン粘性指数と関係があり、非ニュートン粘性指数が小さいと凝集力が大きいことを見出し、本発明に至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明は、着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤を含有し、非ニュートン粘性指数が0.5以下であり、剪断速度500s⁻¹における粘度が100～2,0

00mPa・s (20℃)である油性ボールペン用インキを収容し、表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004~0.010μmであるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを具備してなる油性ボールペンとするものである。

【0010】さらには、前記非ニュートン粘性付与剤を、膨潤分散した平均粒子径が5μm以下の脂肪酸アמיד系ワックスとするものである。

【0011】またさらには、前記脂肪酸アמיד系ワックスが脂肪酸ビスアמידワックスであるものである。

【0012】本発明においては、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸アמיד系ワックスを添加すると、インキは凝集力が大きくなるので好ましく、具体的には脂肪酸ビスアמידワックスが好適である。さらに、平均分散粒子径が小さい程インキの凝集力は著しく大きくなり、好ましくは平均粒子径が5μm以下が良い。さらに好ましくは、1μm以下が良い。

【0013】筆跡の滲みは、インキの粘度と凝集力と乾燥性が関与するが、油性ボールペン用インキは放置後の書き出し性能を良くするために一般的に蒸気圧の低い溶剤を添加しているため、前者のインキの粘度と凝集力の影響の方が大きい。非ニュートン粘性指数が0.5より大きいと凝集力が小さくなり、線割れ及び泣きボテ現象を抑制するのを妨げることが、種々検討した結果判った。また、非ニュートン粘性指数が0.5以下である場合には、筆記時(剪断速度500s⁻¹)のインキの粘度が2,000mPa・s (20℃)より高いとインキの紙への浸透が抑制され、ボール表面の余剰インキが多すぎて十分な泣きボテの抑制効果が得られなく、逆に100mPa・s (20℃)未満であると、線割れ現象や筆跡に滲みが生じてしまう事が判った。従って、非ニュートン粘性指数が0.5以下である場合には、インキの粘度は、100~2,000mPa・s (20℃)が良い。さらに好ましくは、500~1,000mPa・s (20℃)が良い。

【0014】油性ボールペンにおけるボールペンチップのボールに、インキに対する濡れ性による適度な量のインキを付着させるには、表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004μm以上であることが必要である。0.004μm以下だと、ボールのインキに対する濡れ性が不十分となり、筆記時に筆跡が線かすれや線割れが生じやすくなる。しかし、表面の算術平均粗さ(Ra)の値が大き過ぎても、ボールへのインキの濡れ性が大きすぎインキの付着量が多くなる傾向となり、筆跡にボテが生じやすくなる。また、その反面、理由は定かでないが、ボールへのインキの付着量が多くても、インキの非ニュートン粘性指数や筆記時(剪断速度500s⁻¹)のインキの粘度との関係から、線割れ現象は生じてしまう事が、実験結果から判った。すなわち、インキの非ニュートン粘性指数が0.5以下で、インキの粘度が100~2,

000mPa・s (20℃)の油性ボールペン用インキと、ボールの表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004~0.010μmの範囲であるボールペンチップの組み合わせにより、本発明の目的である、書き味が滑らかで、線割れ現象、泣きボテ現象、紙面への滲みがない良好な筆跡で筆記可能な油性ボールペンを得ることができるのである。

【0015】

【発明の実施の形態】着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤、さらに潤滑剤やバインダ樹脂等の添加剤を混合後、加温攪拌して、非ニュートン粘性指数が0.5以下であり、剪断速度500s⁻¹における粘度が100~2,000mPa・s (20℃)である油性ボールペン用インキを調製する。該油性ボールペン用インキを、ボール径が0.7mmで、表面の算術平均粗さ(Ra)が0.004~0.010μmであるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを先端に具備したインキ収容筒内に充填し、そのインキ収容筒を軸筒内に挿着して油性ボールペンを得る。

【0016】本発明における着色剤としては、従来の油性ボールペン用インキに用いている染料又は顔料を特に限定することなく用いることができる。顔料として無機、有機、加工顔料、例えばカーボンブラック、フタロシアニン系、アゾ系、キナクリドン系、アントラキノ系、インジゴ系等がある。また染料としてアルコール可溶性染料、油溶性染料、直接染料、酸性染料、塩基性染料、含金染料、および各種塩タイプの染料が使用可能である。また、これらを単独、あるいは混合して使用することができる。配合量は、インキ全量に対し5~50重量%が好ましい。

【0017】有機溶剤としては、着色剤ないし非ニュートン粘性付与剤の溶解または分散媒、樹脂の溶媒等の目的で使用され、従来の油性ボールペン用インキに用いる有機溶剤が使用できる。具体的には、ベンジルアルコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のアルコール系およびグリコール系、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系、フェニルカービトール等のカービトール系、N-メチルピロリドン等の含窒素溶剤系が単独又は混合して使用可能である。配合量は、インキ全量に対し30~90重量%が好ましい。

【0018】非ニュートン粘性付与剤としては、脂肪酸アמיד系ワックス、硫酸エステル系アニオン活性剤、ポリビニルアセトアミド及びその誘導体、架橋型アクリル酸樹脂及びその誘導体、酸化ポリエチレンワックス、硬化ひまし油、長鎖脂肪酸エステル重合体、有機ベントナイト、シリカ等のインキに非ニュートン粘性を与える物質が挙げられる。脂肪酸アמיד系ワックスとしては、脂肪酸モノアמידワックス、脂肪酸ビスアמידワックス及びこれらの誘導体を用いることができ、これらを併用しても良い。配合の割合は、インキ全量に対し

1. 0～10重量%が好ましい。

【0019】添加剤として必要に応じて、潤滑剤、バインダ樹脂、界面活性剤、分散剤、防錆剤、防菌剤、pH調整剤等を適宜選択して添加することができる。

【0020】ボールペンチップの回転自在に抱持したボールの材質としては、タングステンカーバイト系超硬材、シリカ系、アルミナ系、ジルコニア系、炭化ケイ素系セラミック材を用いることができる。

【0021】非ニュートン粘性指数の測定は、イギリスのキャリメ社製：CSレオメータを用い、温度20℃でコーンプレートとの角度、直径を適正な値とし、剪断速度1～600 s⁻¹で行った。非ニュートン粘性指数は、 $S = \alpha D^n$ （但し、 $1 > n > 0$ ）で示される粘性式中、「n」を指す。なお、Sは剪断応力（dyne/cm²）、Dは剪断速度（s⁻¹）、 α は非ニュートン粘性係数を示す。

【0022】粘度の測定は、イギリスのキャリメ社製：CSレオメータを用い、温度20℃で行った。

【0023】算術平均粗さ（Ra）とは、触針式表面粗さ測定器（Rank Taylor Hobson社製の機種名：Form-Talysurf-S1F-50）により測定された粗さ曲線から、その平均線の方向に基

スピロンブラックGMH-スベシャル

12.0重量%

バリファーストバイオレット1701

15.0重量%

オレイン酸

2.0重量%

フェニルグリコール

20.0重量%

ベンジルアルコール

45.0重量%

脂肪酸ビスアマイドワックス（平均粒子径5μm）

【0026】イギリスのキャリメ社製：CSレオメータを用いて、20℃での剪断速度500 s⁻¹における粘度を測定したところ120 mPa・sであった。非ニュートン粘性指数を算出したところ、0.08であった。

【0027】前記油性ボールペン用インキを、直径が0.7mmで表面の算術平均粗さ（Ra）が0.007μmであるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを先端に具備したインキ収容筒内に充填し、そのインキ収容筒を軸筒内に挿着して油性ボールペンを得た。

【0028】実施例2～7

インキの配合を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様にして、表1に示したような20℃での剪断速度500 s⁻¹における粘度と非ニュートン粘性指数を有する黒色の油性ボールペン用インキを得た後、表面の算術平均粗さ（Ra）が表1に示した値であるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを先端に具備したインキ収容筒内に充填し、そのインキ収容筒を軸筒内に挿着して各油性ボールペンを得た。

注）①実施例2は、バインダ樹脂としてハイラック111（ケトン樹脂、日立化成株式会社製）を添加した。

準長さLだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から測定曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均した値である。

【0024】

【式1】

$$Ra = 1/L \times \int_0^L |f(x)|$$

【0025】

【実施例】本発明の実施例を説明する。

実施例1

着色剤としてスピロンブラックGMH-スベシャル（保土谷化学工業株式会社製）とバリファーストバイオレット1701（オリエント化学工業株式会社製）の2種類を、有機溶剤としてフェニルグリコールとベンジルアルコールを、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアマイドワックス（共栄社化学株式会社製、製品名：フローノンSH-290）を膨潤分散させて平均粒子径が5μmとしたものを、潤滑剤としてオレイン酸を、下記に示す割合で混合した後、60℃に加温してディスパーを用いて染料、樹脂が溶解して均一な状態になるまで攪拌し、黒色の油性ボールペン用インキを得た。

12.0重量%

15.0重量%

2.0重量%

20.0重量%

45.0重量%

②実施例3は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアマイドワックスを膨潤分散させて平均粒子径が0.8μmとしたものを用いた。

③実施例4は、バインダ樹脂としてハイラック111（ケトン樹脂、日立化成株式会社製）を添加し、非ニュートン粘性付与剤として架橋型ポリビニルアセトアミドを用いた。

④実施例5及び6は、バインダ樹脂としてハイラック111（ケトン樹脂、日立化成株式会社製）を添加し、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアマイドワックスを膨潤分散させて平均粒子径が0.8μmとしたものを用いた。

⑤実施例7は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアマイドワックスを膨潤分散させて平均粒子径が7μmのものと、0.8μmのものを作製し、それらを混合したものを用いた。

【0029】

【表1】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
スピロンブラックGMH-スペシャル	12.0	15.0	15.0	10.0	10.0	15.0	12.0
バリファーストバイオレット1701	15.0	15.0	15.0	10.0	10.0	15.0	15.0
ハイラック111	0	2.0	0	2.5	2.5	1.0	0
オレイン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
フェニルグリコール	20.0	26.0	27.0	31.0	37.5	26.0	33.0
ベンジルアルコール	45.0	36.0	38.0	38.5	35.5	37.5	35.0
脂肪酸ビスアמידワックス (平均粒子径7 μ m)	0	0	0	0	0	0	2.0
脂肪酸ビスアמידワックス (平均粒子径5 μ m)	6.0	4.0	0	0	0	0	0
脂肪酸ビスアמידワックス (平均粒子径0.8 μ m)	0	0	3.0	0	2.5	3.5	1.0
架橋型ポリビニルアセトアミド	0	0	0	8.0	0	0	0
剪断速度500s ⁻¹ 時の 粘度(mPa \cdot s 20℃)	120	1,050	540	1,760	1,980	860	270
非ニュートン粘性指数	0.08	0.16	0.37	0.20	0.48	0.25	0.41
ボールの表面の平均粗さRa(μ m)	0.007	0.004	0.008	0.007	0.010	0.009	0.005
置きボテ性能	○	○	⊙	○	⊙	⊙	⊙
剥離性能	○	○	⊙	○	⊙	⊙	⊙
筆跡滲み性能	○	○	○	○	○	○	○

【0030】比較例1～6

インキの配合を表2に示す通りとした以外は、実施例1と同様にして、表2に示したような20℃での剪断速度500s⁻¹における粘度と非ニュートン粘性指数を有する黒色の油性ボールペン用インキを得た後、表面の算術平均粗さ(Ra)が表1に示した値であるボールを回転自在に抱持したボールペンチップを先端に具備し、実施例1と同様のインキ収容筒内に充填し、そのインキ収容筒を軸筒内に挿着して各油性ボールペンを得た。

注) ①比較例1は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアמידワックスを膨潤分散させて平均粒子径が0.8 μ mとしたものを用いた。

②比較例2は、バインダ樹脂としてハイラック111(ケトン樹脂、日立化成株式会社製)を添加し、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアמידワックスを膨潤分散させて平均粒子径が0.8 μ mとしたものを用

いた。

③比較例3は、バインダ樹脂としてハイラック111(ケトン樹脂、日立化成株式会社製)を添加した。

④比較例4は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアמידワックスを膨潤分散させて平均粒子径が0.8 μ mとしたものを用いた。

⑤比較例5は、非ニュートン粘性付与剤として脂肪酸ビスアמידワックスを膨潤分散させて平均粒子径が7 μ mとしたものを用いた。

⑥比較例6は、バインダ樹脂としてハイラック111(ケトン樹脂、日立化成株式会社製)を添加し、非ニュートン粘性付与剤を添加せず。

【0031】

【表2】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
スピロンブラックGMH—スペシャル	10.0	15.0	15.0	15.0	15.0	12.0
バリファーストバイオレット1701	10.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ハイラック111	0	4.0	1.0	0	0	1.0
オレイン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
フェニルグリコール	16.0	37.0	21.0	25.0	26.5	36.0
ベンジルアルコール	57.0	24.0	45.0	38.0	38.0	34.0
脂肪酸ビスアミドワックス (平均粒子径7 μ m)	0	0	0	0	3.5	0
脂肪酸ビスアミドワックス (平均粒子径5 μ m)	0	0	1.0	0	0	0
脂肪酸ビスアミドワックス (平均粒子径0.8 μ m)	5.0	3.0	0	5.0	0	0
架橋型ポリビニルアセトアミド	0	0	0	0	0	0
剪断速度500s ⁻¹ 時の 粘度(mPa・s 20℃)	55	3,200	630	540	540	310
非ニュートン粘性指数	0.10	0.33	0.53	0.12	0.26	0.98
ボールの表面の平均粗さRa(μ m)	0.007	0.007	0.007	0.002	0.014	0.006
泣きボテ性能	◎	×	×	×	×	×
線割れ性能	◎	◎	×	×	×	×
筆跡滲み性能	×	○	○	○	○	×

【0032】試験及び評価

前記各ボールペンについて、下記の性能試験を行ない、評価した。

【0033】①泣きボテ性能：室温が20℃で相対湿度が65%時の環境下で、各4本の油性ボールペンを、走行試験機（自社で製造）により筆圧加重が200gとなるように設定して走行速度4m/minの条件下で円筆記を100m行い、目視観察によりボテの個数を数え平均した。

0個・・・・・・・・・・◎
1～2個未満・・・・・・・・○
2～5個未満・・・・・・・・△
5個以上・・・・・・・・×

【0034】②線割れ性能：前記泣きボテ現象の場合と同様にして、各4本の油性ボールペンを走行試験機により筆記を行い、筆跡を目視観察した。

線割れ現象無し・・・・・・・・◎
線割れ現象が少し有り・・・・○
著しい線割れ現象有り・・・・×

【0035】③筆跡滲み性能：前記泣きボテ現象の場合と同様にして、各4本の油性ボールペンを走行試験機により筆記を行い、筆跡を目視観察した。

筆跡に滲み無し・・・・・・・・○
筆跡に滲み有り・・・・・・×

【0036】各実施例の評価結果は表1に、各比較例の評価結果は表2に示す通りである。

【0037】比較例1は、剪断速度500s⁻¹における粘度が低いために、筆跡に滲みが生じてしまった。

【0038】比較例2は、剪断速度500s⁻¹における粘度が高すぎるために、インキの紙への浸透が抑制され、ボール表面の余剰インキが多すぎて泣きボテ性能が悪かった。

【0039】比較例3は、非ニュートン粘性指数が高過ぎ、インキの凝集力が小さくなり泣きボテ性能及び線割れ性能が悪かった。

【0040】比較例4は、ボールの表面の算術平均粗さ(Ra)の値が小さ過ぎ、ボールのインキに対する濡れ性が不十分となり、泣きボテ性能及び線割れ性能が悪かった。

【0041】比較例5は、ボールの表面の算術平均粗さ(Ra)の値が大き過ぎ、ボールへのインキの濡れ性が良すぎてインキの付着量が多くなり、泣きボテ性能及び線割れ性能が悪かった。

【0042】比較例6は、非ニュートン粘性付与剤を添加していないので、泣きボテ性能、筆跡の線割れ性能や滲み性能において、全ての点で悪かった。

【0043】

【発明の効果】本発明は、着色剤、有機溶剤、非ニュートン粘性付与剤を含有した油性ボールペン用インキにおいて、非ニュートン粘性指数及び剪断速度500s⁻¹における粘度を前述したように特定し、該インキを、表面の算術平均粗さ(Ra)を特定したボールを回転自在に抱持したボールペンチップを具備したインキ収容筒又は軸筒内に収容したので、書き味が滑らかで、線割れ現象、泣きボテ現象、紙面への滲みがない良好な筆跡が筆記可能な油性ボールペンを得ることができた。